



(19)

(11) Publication number:

06293958 A

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 05080682

(51) Intl. Cl.: C23C 14/22 B01J 19/12

(22) Application date: 07.04.93

(30) Priority:	(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
(43) Date of application publication: 21.10.94	(72) Inventor: OKUDA SHIGERU YOSHIDA NORIYUKI FUJINO KOZO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

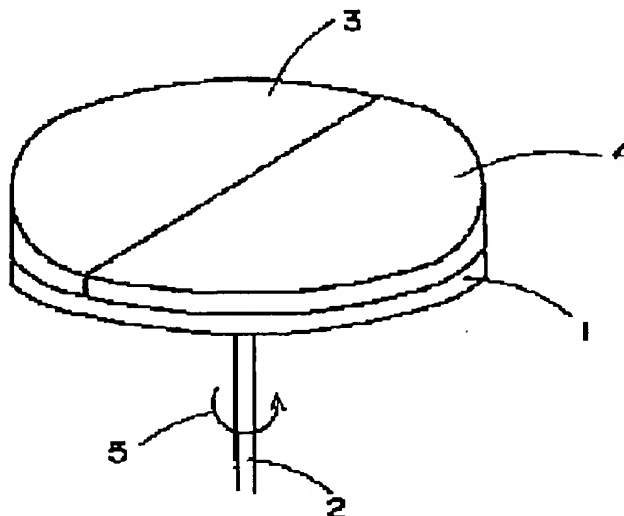
## (54) FORMATION OF FILM USING LASER ABLATION

(57) Abstract:

PURPOSE: To industrially form a film consisting of plural layers and a film in which plural elements are mixed by laser beam ablation.

CONSTITUTION: Two or more kinds of materials 3 and 4 with the elements or composition different from one another are separately arranged to constitute a target. The target is rotated at a speed to laminate  $\geq 2$  kinds of different films on a substrate, or the target is rotated at a speed to form a film in which  $\geq 2$  kinds of elements are mixed on the substrate. The target is irradiated with a laser beam to form a laminated film consisting of  $\geq 2$  kinds of different films or a film in which  $\geq 2$  kinds of elements are mixed on the substrate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293958

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/22	Z	9271-4K		
B 0 1 J 19/12	G	8822-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-80682

(22)出願日 平成5年(1993)4月7日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 奥田 繁

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 霞田 典之

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

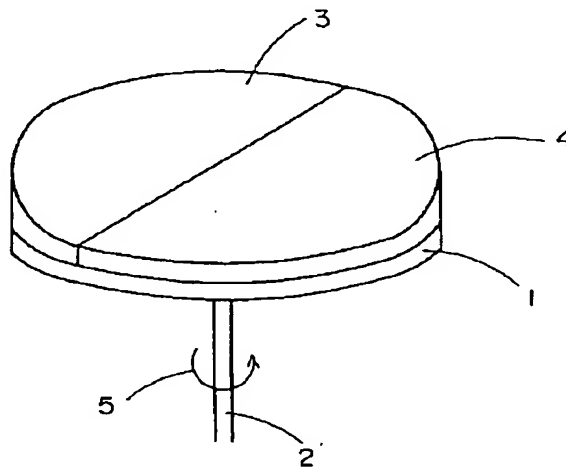
(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 レーザアブレーション法を用いた成膜方法

(57)【要約】

【目的】 複数の層からなる膜および複数の元素が混合された膜を工業的に成膜することができる、レーザアブレーション法を用いた成膜方法を提供する。

【構成】 互いに元素あるいは組成の異なる2種以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製するステップと、基板上に2種以上の異なる膜が積層されるような回転速度、もしくは基板上に2種以上の異なる元素が混合された膜が形成されるような回転速度で、ターゲットを回転させながらターゲットにレーザを照射して、基板上に2種以上の異なる膜を積層して成膜、もしくは基板上に2種以上の異なる元素が混合された膜を形成するステップとを備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザアブレーション法を用いた成膜方法であって、

互いに元素あるいは組成の異なる2種以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製するステップと、

基板上に2種以上の異なった膜が積層されるような回転速度で前記ターゲットを回転させながら、前記ターゲットにレーザを照射して、基板上に2種以上の異なった膜を積層して成膜するステップとを備える、レーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項2】 レーザアブレーション法を用いた成膜方法であって、

互いに元素あるいは組成の異なる2種以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製するステップと、

基板上に2種以上の異なった元素が混合された膜が形成されるような回転速度で前記ターゲットを回転させながら、前記ターゲットにレーザを照射して、基板上に2種以上の異なった元素が混合された膜を成膜するステップとを備える、レーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項3】 前記回転の軸が、ターゲットの外周部より内側にあることを特徴とする、請求項1または請求項2記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項4】 前記分割の割合を変化させることにより、前記積層する2種以上の異なった膜の厚さを変化させることを特徴とする、請求項1記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項5】 前記照射するレーザの照射回数を変えることにより、前記積層する2種以上の異なった膜の厚さを変化させることを特徴とする、請求項1記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項6】 前記分割の割合を変化させることにより、前記2種以上の異なった元素からなる膜の組成を変化させることを特徴とする、請求項2記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項7】 前記照射するレーザの照射回数を変えることにより、前記2種以上の異なった元素からなる膜の組成を変化させることを特徴とする、請求項2記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

【請求項8】 前記照射するレーザの照射回数を、成膜の進行に伴って変えることにより、前記2種以上の異なった元素からなる膜の組成を、厚さ方向で変化させることを特徴とする、請求項2記載のレーザアブレーション法を用いた成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザアブレーション法を用いた成膜方法に関するものであり、特に、複数の

層からなる膜および複数の元素が混合された膜を、レーザアブレーション法を用いて成膜する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、レーザ装置の発達は目覚ましいものがあり、それを用いたレーザアブレーション法による成膜もさかんに行なわれている。レーザアブレーション法では、ターゲットにレーザを照射することにより、ターゲットの照射部からターゲットを構成する物質の粒子が原子および分子の状態で飛散し、この飛散した粒子が基板に到達して、基板上に成膜が行なわれる。

【0003】レーザアブレーション法による成膜は、スパッタ法、真空蒸着法、CVD法等の他の気相法に比較して、成膜速度が非常に速いため、工業的に生産速度を高めることができる。また、レーザアブレーション法による成膜は、他の気相法に比較して、成膜雰囲気と比較的自由に変えられるため、酸化物、窒化物等の成膜にも適している。

【0004】このようなことから、最近、レーザアブレーション法は、工業的な生産に採用されることが非常に多くなってきている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】レーザアブレーション法では、上述のように、ターゲットにレーザを照射し、ターゲットを構成する物質の粒子を基板上に堆積させるため、ターゲットを構成する1種類の物質しか成膜できない。そのため、複数の元素からなる物質を成膜する際には、まず、その複数の元素からなるターゲットを作製する必要がある。しかしながら、元素同士の融点の差が大きい場合や、比重の差が大きい場合には、均一な1種類のターゲットを作製することが不可能な場合もあった。そのため、このようなターゲットを作製することができない物質については、従来、レーザアブレーション法による成膜はできなかった。

【0006】一方、この1種類の物質しか成膜できない欠点を解消し、複数種類の物質を積層して成膜する技術が、実験室レベルでは検討されている。たとえば、3種類の物質が積層された多層膜を成膜する際には、3種類のターゲットを3個のターゲット台にそれぞれ載せ、まずレーザの照射位置に1個目のターゲットを移動させてレーザを照射し、1種類目の物質を成膜する。その後、レーザの照射位置に2個目のターゲットを移動させてレーザを照射し、2種類目の物質を成膜する。その後さらに、同様にして、3種類目の物質を成膜する。このようにして、実験室レベルでは、レーザアブレーション法を用いた多層膜を成膜する方法がある。しかしながら、この方法では、ターゲットを移動させるのに時間がかかるので、その間レーザの照射が止まり、工業的に応用して多層膜を成膜するのは困難であった。

【0007】この発明の目的は、元素同士の融点や比重

の差からターゲットを作製することができないために、従来レーザアブレーション法によって得られなかった膜を、レーザアブレーション法を用いて成膜する方法を提供することにある。

【0008】また、この発明の他の目的は、従来のレーザアブレーション法において工業的に1種類の物質からなる膜しか成膜できなかった欠点を解消し、効率的に多層膜を得ることができる、レーザアブレーション法を用いた成膜方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、互いに元素あるいは組成の異なる2種類以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製するステップと、基板上に2種類以上の異なった膜が積層されるような回転速度でターゲットを回転させながら、ターゲットにレーザを照射して、基板上に2種類以上の異なった膜を積層して成膜するステップとを備えている。

【0010】請求項2の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、互いに元素あるいは組成の異なる2種類以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製するステップと、基板上に2種類以上の異なった元素が混合された膜が形成されるような回転速度でターゲットを回転させながら、ターゲットにレーザを照射して、基板上に2種類以上の異なった元素が混合された膜を成膜するステップとを備えている。

【0011】請求項3の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、請求項1または請求項2の発明において、回転の軸がターゲットの外周部より内側にあることを特徴としている。

【0012】請求項4の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、請求項1の発明において、分割の割合を変化させることにより、積層する2種類以上の異なった膜の厚さを変化させることを特徴としている。

【0013】請求項5の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、請求項1の発明において、照射するレーザの照射回数を変えることにより、積層する2種類以上の異なった膜の厚さを変化させることを特徴としている。

【0014】請求項6の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、請求項2の発明において、分割の割合を変化させることにより、2種類以上の異なった元素からなる膜の組成を変化させることを特徴としている。

【0015】請求項7の発明によるレーザアブレーション法を用いた成膜方法は、請求項2の発明において、照射するレーザの照射回数を変えることにより、2種類以上の異なった元素からなる膜の組成を変化させることを特徴としている。

【0016】請求項8の発明によるレーザアブレーション

ン法を用いた成膜方法は、請求項2の発明において、照射するレーザの照射回数を、成膜の進行に伴って変えることにより、2種類以上の異なった元素からなる膜の組成を厚さ方向で変化させることを特徴としている。

【0017】

【作用】請求項1の発明によれば、互いに元素あるいは組成の異なる2種類以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製し、ターゲットを回転させながら、ターゲットにレーザを照射している。そのため、レーザの照射する位置は一定であっても、順次異なる物質にレーザが照射されることになる。また、このターゲットの回転は、基板上に2種類以上の異なった膜が積層されるような回転速度で行なわれる。したがって、1個のターゲットであっても、元素あるいは組成の異なる複数の物質を次々と成膜することができる。このようにして、複数の物質からなる膜が積層された積層膜を、容易に得ることができる。

【0018】なお、積層膜の1層ごとの厚さは、ターゲット構成物質を配置する際に分割する割合を変えるか、1個のターゲットの回転角度を変えるか、または、レーザの照射回数を変化させることにより、簡単に調整することが可能である。

【0019】請求項2の発明によれば、互いに元素あるいは組成の異なる1種類以上の物質を分割して配置することによりターゲットを作製し、ターゲットを回転させながら、ターゲットにレーザを照射している。そのため、レーザの照射する位置は一定であっても、2種類以上の物質が載った1個のターゲットが回転しているの

で、順次異なる物質にレーザが照射されることになる。また、このターゲットの回転は、基板上に2種類以上の異なった元素が混合された膜が形成されるような回転速度で行なわれる。そのため、異なった元素からなる任意の組成の物質を、レーザアブレーション法を用いて高い生産性で成膜することができる。さらに、従来、1個のターゲットに作製することが困難であった、融点あるいは比重の大きく違う複数の元素が混合された膜を、成膜することが可能となる。したがって、請求項2の発明によれば、従来ターゲットの作製ができないために工業的に得ることが不可能であった組成の膜を、レーザアブレーション法により得ることができるようになる。

【0020】なお、複数の元素からなる膜の組成は、ターゲット構成物質を配置する際に分割する割合を変えるか、1個のターゲットの回転角度を変えるか、または、レーザの照射回数を変化させることにより、簡単に調整することが可能である。

【0021】請求項3の発明によれば、ターゲットを回転させる際の回転の軸が、ターゲットの外周部より内側にある。そのため、レーザの照射する位置が一定である場合に、照射部がターゲットからはずれることがないため、レーザの照射を連続的に行なうことができる。

【0022】

【実施例】

（実施例1）図1は、本発明による成膜方法の一工程で作製されたターゲットの一例を示す斜視図である。

【0023】図1を参照して、このターゲットは、直径50mmのステンレス製の円盤1と、円盤1の中心部に設けられた回転軸2とからなるターゲット保持機構上に、ターゲット構成物質3としてアルミニウム（Al）と、ターゲット構成物質4としてニオブ（Nb）が、半

分ずつに分割して載せられている。  
【0024】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0025】まず、真空容器内に、図1に示すターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0026】次に、真空容器内を、 $10^{-6}$  torr以下の真空にした。続いて、円盤1の中心部に設けられた回転軸2を中心にして、1秒間に2回の回転速度でターゲットを矢印5の向きに回転させながら、エキシマレーザを4Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0027】その結果、基板上に、アルミニウム（Al）とニオブ（Nb）の組成比が1：1で、厚さが1μmの膜を得ることができた。

【0028】（実施例2）図2は、本発明による成膜方法の一工程で作製されたターゲットの他の例を示す斜視図である。

【0029】図2を参照して、このターゲットは、直径50mmのステンレス製の円盤1と、円盤1の中心部に設けられた回転軸2とからなるターゲット保持機構上に、ターゲット構成物質6として銅（Cu）と、ターゲット構成物質7としてチタン（Ti）が、1：3に分割して載せられている。

【0030】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0031】まず、真空容器内に、図2に示すターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0032】次に、真空容器内を、 $10^{-6}$  torr以下の真空にした。続いて、円盤1の中心部に設けられた回転軸2を中心にして、1秒間に1回の回転速度でターゲットを矢印5の向きに回転させながら、エキシマレーザを4Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0033】その結果、基板上に、銅（Cu）とチタン（Ti）の組成比が1：3で、厚さが1μmの膜を得ることができた。

【0034】（実施例3）図3は、本発明による成膜方

法の一工程で作製されたターゲットのさらに他の例を示す斜視図である。

【0035】図3を参照して、このターゲットは、直径50mmのステンレス製の円盤1と、円盤1の中心部に設けられた回転軸2とからなるターゲット保持機構上の、中心部から直径20mmより外側の部分に、ターゲット構成物質8としてニッケル（Ni）と、ターゲット構成物質9として銀（Ag）が、1：3に分割してドーナツ盤状に載せられている。

10 【0036】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0037】まず、真空容器内に、図3に示すターゲットと、MgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0038】次に、真空容器内を、 $10^{-6}$  torr以下の真空にした。続いて、円盤1の中心部に設けられた回転軸2を中心にして、1秒間に1回の回転速度でターゲットを矢印5の向きに回転させながら、エキシマレーザを4Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0039】その結果、基板上に、ニッケル（Ni）と銀（Ag）の組成比が1：3で、厚さが1μmの膜を得ることができた。

【0040】（実施例4）上述の実施例1～実施例3においては、ステンレス製の台の上にターゲット構成物質を載せてターゲットを作製したが、以下に示すように、ターゲット構成物質を一体化して形成することにより、台を不要とすることも可能である。

30 【0041】アルミニウム（Al）とニオブ（Nb）を、直径50mmの円盤を半分に分割した形に成形し、このアルミニウム（Al）とニオブ（Nb）の半分の円盤同士を電子ビーム溶接して円盤状にし、中心に回転軸を設けてターゲットを作製した。

【0042】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

40 【0043】まず、真空容器内に、上述のようにして作製されたターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0044】次に、真空容器内を、 $10^{-6}$  torr以下の真空にした。続いて、円盤の中心部に設けられた回転軸を中心にして、1秒間に2回の回転速度でターゲットを一方に回転させながら、エキシマレーザを4Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0045】その結果、基板上に、アルミニウム（Al）とニオブ（Nb）の組成比が1：1で、厚さが1μmの膜を得ることができた。

50 【0046】（実施例5）実施例1と同様に、ターゲット

ト構成物質3としてSi, N, と、ターゲット構成物質4としてTiNを、直径50mmのステンレス製の円盤の上に半分ずつに分割して載せて、図1に示すようなターゲットを作製した。

【0047】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0048】まず、真空容器内に、ターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0049】次に、真空容器内を、窒素ガスの圧力が300mtorrとなるようにした。続いて、円盤の中心部に設けられた回転軸を中心にして、10秒間に1回の回転速度でターゲットを一方向に回転させながら、エキシマレーザを10Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0050】その結果、基板上に、厚さ70ÅのSi, N, 層と厚さ70ÅのTiN層が交互に積層した、厚さが2.5μmの膜を得ることができた。

【0051】(実施例6) 実施例1と同様に、Si, N, とTiNを、直径50mmのステンレス製の円盤の上に半分ずつに分割して載せて、図1に示すようなターゲットを作製した。

【0052】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0053】まず、真空容器内に、ターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0054】次に、真空容器内を、窒素ガスの圧力が300mtorrとなるようにした。続いて、円盤の中心部に設けられた回転軸を中心にして、Si, N, のターゲット部分にレーザが照射されているときは毎秒60度、TiNのターゲット部分にレーザが照射されているときは毎秒30度の割合で回転させるように調整しながら、エキシマレーザを10Hzの周波数でこのターゲットに1時間照射した。

【0055】その結果、基板上に、厚さ40ÅのSi, N, 層と厚さ80ÅのTiN層が交互に積層した、厚さが2.5μmの膜を得ることができた。

【0056】(実施例7) 実施例1と同様に、Si, N, とTiNを、直径50mmのステンレス製の円盤の上に半分ずつに分割して載せて、図1に示すようなターゲットを作製した。

【0057】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0058】まず、真空容器内に、ターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0059】次に、真空容器内を、窒素ガスの圧力が300mtorrとなるようにした。続いて、円盤の中心部に設けられた回転軸を中心にして、10秒間に1回の回転速度でターゲットを一方向に回転させながら、Si, N, のターゲット部分に照射するときは7Hzの周波数で、TiNのターゲット部分に照射するときは14Hzの周波数になるように調整しながら、このターゲットにエキシマレーザを2時間照射した。

【0060】その結果、基板上に、厚さ40ÅのSi, N, 層と厚さ80ÅのTiN層が交互に積層した、厚さが6μmの膜を得ることができた。

【0061】(実施例8) 実施例1と同様に、アルミニウム(Al)とニオブ(Nb)を、直径50mmのステンレス製の円盤の上に半分ずつに分割して載せて、図1に示すようなターゲットを作製した。

【0062】このターゲットを用いて、本発明に従い、以下のようにレーザアブレーション法による成膜を行なった。

【0063】まず、真空容器内に、ターゲットとMgO基板を配置した。MgO基板は、ターゲットの上部に、ターゲットと対向するように配置した。

【0064】次に、真空容器内を、 $10^{-6}$  torr以下の真空にした。続いて、円盤の中心部に設けられた回転軸を中心にして、1秒間の2回の回転速度でターゲットを一方向に回転させながら、このターゲットにエキシマレーザを1時間照射した。なお、このときのエキシマレーザの周波数は、アルミニウム(Al)のターゲット部分に照射するときについては最初は4Hzで1時間後に96Hzとなるように徐々に上げていき、一方、ニオブ(Nb)の部分に照射するときについては最初は96Hzで1時間後に4Hzとなるように徐々に下げていくように調整した。

【0065】その結果、基板上に、アルミニウム(Al)とニオブ(Nb)の混合された膜であり、アルミニウム(Al)の組成が、基板近傍では4原子%であり、膜の表面に近くなるにしたがって連続的に多くなっていき、膜の表面近傍では96原子%となっている膜を得ることができた。

【0066】なお、以上の実施例に関する開示は、本発明の単なる具体例に過ぎず、本発明の技術的範囲を何ら制限するものではない。

【0067】たとえば、従来、融点または比重の差が大きい均一な1個のターゲットの作製が困難であったが、本発明を適用することによりレーザアブレーション法による成膜が可能となった物質の組合わせとしては、上述の実施例で用いた物質の他に、ニッケル(Ni)と錫(Sn)、ジルコニウム(Zr)とアルミニウム(Al)、銅(Cu)とタンタル(Ta)、タングステン(W)と銅(Cu)等も挙げられる。

【0068】また、本発明において、回転する1個のタ

ターゲットは、円盤状あるいは多角形盤状でもよいし、多角形に近い曲線で構成される盤形状でもよい。

【0069】さらに、本発明において、成膜中の基板温度は、いかなる温度でも目的に合わせて設定することが可能であり、たとえば、加熱されていてもよいし、常温でもよい。

【0070】また、本発明による成膜後、基板を加熱することも可能であり、成膜後の基板加熱により、元素の拡散、結晶の配向性の向上等が図られる場合もある。

【0071】さらに、本発明による成膜は、大気中、真空中、あるいは窒素、炭素、不活性ガス等の雰囲気であらゆる圧力でも可能である。

【0072】

【発明の効果】この発明によれば、元素同士の融点や比重の差からターゲットを作製することかできないために、従来レーザーアブレーション法によって得られなかった膜を、レーザーアブレーション法を用いて成膜することが可能となる。

\*【0073】また、この発明によれば、複数のターゲットを用いることによる装置の複雑さ、取扱の煩雑さを解消するとともに、複数のターゲットをレーザーの照射位置に移動させる時間の損失をなくし、2種以上の異なる膜が積層された多層膜を、工業的に生産することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による成膜方法の一工程で作製されたターゲットの一例を示す斜視図である。

【図2】本発明による製造方法の一工程で作製されたターゲットの他の例を示す斜視図である。

【図3】本発明による製造方法の一工程で作製されたターゲットのさらに他の例を示す斜視図である。

【符号の説明】

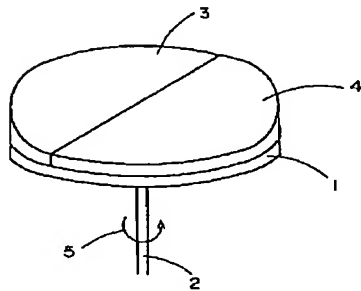
1 円盤

2 回転軸

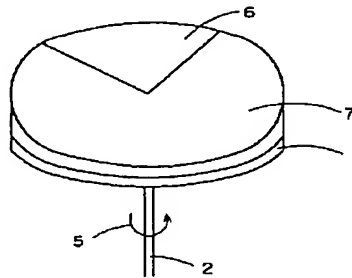
3, 4, 6, 7, 8, 9 ターゲット構成物質

\* なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【図1】



【図2】



【図3】

